

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. Februar 2003 (20.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/014226 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08L 101/10**,
C08K 5/54, 5/544

Volker [DE/DE]; Hofbrunnstrasse 21, 81479 München (DE). **PACHALY, Bernd** [DE/DE]; Utzenstrasse 1, 84561 Mehring-Öd (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/08019

(74) Anwälte: **FRITZ, Helmut** usw.; Wacker-Chemie GmbH, Zentralbereich PML, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Juli 2002 (18.07.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, PL, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 39 132.3 9. August 2001 (09.08.2001) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH** [DE/DE]; Zielstattstrasse 20, 81379 München (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHINDLER, Wolfram** [DE/DE]; Bürgermeister-Prenn-Strasse 8, 82008 Unterhaching (DE). **BAUER, Andreas** [DE/DE]; Brudermühlstrasse 50, 81371 München (DE). **STANJEK,**

(54) Titel: ALCOXY CROSS-LINKING, SINGLE-COMPONENT, MOISTURE-HARDENING MATERIALS

(54) Bezeichnung: ALKOXYVERNETZENDE EINKOMPONENTIGE FEUCHTIGKEITSHÄRTENDE MASSEN

(57) Abstract: The invention relates to alcoxy cross-linking, single-component materials containing (A) an alkoxy silane-terminated polymer having terminal groups of general formula (I) A-Si(R)_a(CH₃)_{3-a}?(1) and (B) silane which is selected from silanes of general formulae (2) to (4) X-CH₂-Si(R)_a(CH₃)_{3-a} (2) R'N[CH₂-Si(R)_a(CH₃)_{3-a}]₂ (3)N[CH₂-Si(R)_a(CH₃)_{3-a}]₃ (4), wherein A represents a bivalent, optionally halogen-substituted hydrocarbon radical having between 1 and 18 C atoms; R represents a methoxy group or an ethoxy group; X represents a group R''O-, R''NH- or halogen; R'' represents hydrogen, an optionally halogen-substituted, cyclic, linear or branched C₁₋₁₈ alkyl or C₆₋₁₈ aryl radical, or a radical R'-O-CO- or R'-NH-CO-; R' represents an optionally halogen-substituted C₁₋₈ hydrocarbon radical; and a represents a whole number between 1 and 3.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind alkoxyvernetzende einkomponentige Massen, die (A) alkoxy silantermiertes Polymer mit Endgruppen der allgemeinen Formel (I) A-Si(R)_a(CH₃)_{3-a}?(1) und (B) Silan, das ausgewählt wird aus Silanen der allgemeinen Formeln (2) bis (4) X-CH₂-Si(R)_a(CH₃)_{3-a} (2) R'N[CH₂-Si(R)_a(CH₃)_{3-a}]₂ (3)N[CH₂-Si(R)_a(CH₃)_{3-a}]₃ (4) enthalten, wobei A ein zweibindiger gegebenenfalls halogenenstoffsicherter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 C-Atomen, R eine Methoxy- oder Ethoxygruppe, X eine Gruppe R''O-, R''NH- oder Halogen, R'' Wasserstoff, einen gegebenenfalls halogenenstoffsicherteren cyclischen, linearen oder verzweigten C₁₋₁₈-Alkyl- oder C₆₋₁₈-Arylrest, oder ein Rest R'-O-CO- oder R'-NH-CO-, R' einen gegebenenfalls halogenenstoffsicherteren C₁₋₈-Kohlenwasserstoffrest und a eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten.

WO 03/014226 A1

Alkoxyvernetzende einkomponentige feuchtigkeitshärtende Massen

Die Erfindung betrifft alkoxyvernetzende einkomponentige Dichtstoffmassen auf Basis Alkoxyorganosilan-terminierter Polymeren mit hervorragender Lagerstabilität und Härtungscharakteristik.

Organische Polymere mit Silanendgruppen in Form von einkomponentigen mit Luftfeuchtigkeit aushärtenden Massen (RTV-1) sind bekannt und werden vielfach zur Herstellung von elastischen Dicht- und Klebstoffen verwendet. Derartige Polymere können aus unterschiedlichen Bausteinen aufgebaut sein. Üblicherweise sind dies Polyurethane, Polyether, Polyester, Polyacrylate, Polyvinylester, Ethylen-Olefincopolymeren, Styrol-Butadiencopolymeren oder Polyolefine. Es ist bekannt, dass zur Stabilisierung bei der Verarbeitung und Lagerung der Compounds diesen einkomponentigen Massen niedermolekulare Verbindungen zugesetzt werden, die über hydrolysierbare Gruppen verfügen, die eine höhere Reaktivität gegenüber Wasser als die silanterminierten Polymere haben. Die Menge an zugesetzten Wasserfängern richtet sich nach dem Wassergehalt der Bestandteile der Rezeptur und nach den gewünschten Lagerstabilitäten und Verarbeitungszeiten. Meist sind dies organofunktionelle Silane, wobei der organische Rest vielfach ausschlaggebend für die Reaktivität ist. Beispiele für solche Silane sind Vinyltrimethoxysilan, Alkylaminopropyltrimethoxysilane aber auch beispielsweise unter Bildung von Ammoniak wasserbindende Silane wie Hexamethyldisilazan.

Meist werden für die Endterminierung substituierte Propyltrimethoxysilane eingesetzt, da sie in der Regel günstig verfügbar sind und in den Massen eine sehr gute Reaktivität aufweisen. Allerdings sind diese Polymere, bedingt durch die

hohe Reaktivität auch problematisch hinsichtlich der Verarbeitung, z.B. bei der Einarbeitung von wasserhaltigen Füllstoffen oder auch Additiven, die die Reaktivität weiter erhöhen, ferner sind die Lagerstabilitäten vielfach

5 unzureichend.

Beispielsweise kann der Zusatz von größeren Mengen an Aminosilanen als Haftvermittler die Lagerstabilität stark verringern. Die Massen müssen meist über weitere Zusatzkomponenten, wie beispielsweise die in DE-A-19923300

10 beschriebenen Phosphorsäureester, stabilisiert werden, um die Katalysatoraktivität zu moderieren. Auch der Zusatz von Standard-Wasserfängern wie Vinyltrimethoxysilan ist nur bedingt geeignet um die Massen zu stabilisieren.

15 Analog zu den bereits oben beschriebenen organischen Polymeren sind auch Polydiorganosiloxane mit hohen Reaktivitäten bekannt. In US-A-5254657 werden feuchtigkeitshärtende Massen auf Silicon-Basis beschrieben, bei denen die vernetzbaren Silaneinheiten analog zu den organischen Polymeren über die

20 Umsetzung eines Aminosilicons mit einem Isocyanatoalkylalkoxysilan hergestellt werden. Auch diese zeigen aufgrund der hohen Reaktivität der Silanendgruppen eine problematische Lagerstabilität.

25

Gegenstand der Erfindung sind alkoxyvernetzende einkomponentige Massen, die

(A) alkoxyterminiertes Polymer mit Endgruppen der allgemeinen Formel (1)

30

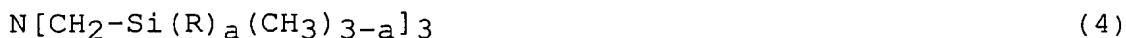
- A-Si(R)_a(CH₃)_{3-a} (1)

und

(B) Silan, das ausgewählt wird aus Silanen der allgemeinen Formeln (2) bis (4)



5



10 enthalten, wobei

- A** ein zweibindiger gegebenenfalls halogensubstuiertes Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 C-Atomen,
- R** eine Methoxy- oder Ethoxygruppe,
- X** eine Gruppe $R''\text{O}-$, $R''\text{NH}-$ oder Halogen,
- R'** Wasserstoff, einen gegebenenfalls halogensubstuierten cyclischen, linearen oder verzweigten C_{1-18} -Alkyl- oder C_{6-18} -Arylrest, oder ein Rest $R'-\text{O}-\text{CO}-$ oder $R'-\text{NH}-\text{CO}-$,
- R''** einen gegebenenfalls halogensubstuierten C_{1-8} -Kohlenwasserstoffrest und

20 **a** eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten.

Die Massen auf Basis Alkoxyorganosilan-terminierter Polymere

- (A) weisen eine ausgezeichnete Lagerstabilität und Härtungscharakteristik auf. Es hat sich nämlich gezeigt, dass
- 25 der Zusatz von Silanen der allgemeinen Formeln (2) bis (4) zu Polymeren (A) geeignet ist, derartige Massen mit einer verbesserten Lagerstabilität herzustellen, ohne einen negativen Einfluss auf die Härtungskinetik und die Durchhärtung der Materialien zu haben. Im Gegensatz zu den bisherigen
- 30 Zusammensetzungen sind aufgrund der sehr hohen Reaktivität der Silane der allgemeinen Formel (2) bis (4) die Massen hinsichtlich der Verarbeitung ausreichend lange verarbeitbar ohne zu gelieren. Dabei kann die Verarbeitungszeit durch die

zugesetzte Silanmenge eingestellt werden. Dadurch dass die Silane der allgemeinen Formel (2) bis (4) aber eine hinreichend hohe Reaktivität zeigen, sind die Hautbildungs- und Durchhärtungszeiten nur wenig abhängig von der Silanmenge.

5 Damit können Massen hergestellt werden, die sehr gut gegen größere Wassermengen, welche z.B. aus den Füllstoffen bei der Lagerung austreten, stabilisiert sind, ohne die Härtungscharakteristik zu verschlechtern.

10 Die Herstellung von unterschiedlichen silanterminierten Polymeren (A) ist beispielsweise in US-A-3971751, EP-A-70475, DE-A-19849817, US-A-6124387 oder US-A-5990257 beschrieben. Unterschiedliche Produkte sind kommerziell verfügbar, wie MS-Polymer S203H und S303H (von Kaneka Corp.), Desmoseal® LS 2237 (Bayer AG), Polymer ST50 (Hanse-Chemie GmbH), Excestar® S2410 und S2420 (Asahi Glass), Permapol® MS (Courtaulds Coatings Inc.) oder WSP 725-80 (Witton Chemical Co.). Daneben sind auch weitere silanterminierte Polymere (A) mit organischen Polymergrundgerüst einsetzbar.

20 Die Polymere (A) enthalten vorzugsweise ein Grundgerüst aus Polyurethan, Polyether, Polyester, Polyacrylat, Polyvinylester, Ethylen-Olefincopolymer, Styrol-Butadiencopolymer oder Polyolefin. Besonders bevorzugt sind Polyether, Polyester, 25 Polyurethane mit Molmassen Mn von 5000 - 50000, insbesondere 10000 - 25000. Die Viskositäten der Polymere (A) liegen vorzugsweise bei maximal 200 Pas, insbesondere maximal 100 Pas.

30 In den vorstehenden allgemeinen Formeln (1) bis (4) bedeuten bevorzugt:

R' Wasserstoff, einen cyclischen oder linearen C₁-6-Alkyl- oder C₆-10-Arylrest, speziell Butyl, Cyclohexyl oder Phenyl,

R' einen C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylrest, speziell Methyl oder Ethyl,

A einen verzweigten oder linearen C₁₋₆-Alkylrest,
insbesondere eine Methylen oder eine Trimethylengruppe,

5 a die Werte 2 oder 3.

Zur Herstellung der silanterminierten Polymere (A) sind eine Vielzahl von Möglichkeiten bekannt, insbesondere:

10 - Copolymerisation von ungesättigten Monomeren mit solchen, die z.B. Alkoxyisilylgruppen, wie Vinyltrimethoxysilan aufweisen.

- Aufpfropfung von ungesättigten Monomeren wie Vinyltrimethoxysilan auf Thermoplaste wie Polyethylen.

15 - Die Addition von H-Silanen wie Methyldimethoxysilan an die Kohlenstoff-Doppelbindungen unter Edelmetallkatalyse.

- Umsetzung von Organosilanen mit Präpolymeren. Hierbei wird eine funktionelle Gruppe des Präpolymeren mit einer funktionellen Gruppe des Silans umgesetzt.

Der vielfach beschrittene und einfachste Weg für den zuletzt genannten Fall ist eine Umsetzung von NCO-Gruppen eines

25 Isocyanat-Präpolymeren mit einem Aminosilan der allgemeinen Formel (5):



30 Ferner können entsprechend OH-Gruppen eines Isocyanat-Präpolymers, aber auch von unterschiedlichsten anderen Polymergrundbausteinen wie z.B. reinen Polyethern mit einem Isocyanatosilan der allgemeinen Formel (6) umgesetzt werden:



In den allgemeinen Formeln (5) und (6) bedeuten

5 **R¹** Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit Halogen substituierten Alkylrest mit 1 bis 18, insbesondere 1 bis 6 C-Atomen, oder Arylrest mit 6 bis 18, insbesondere 6 bis 10 C-Atomen,
A, **R** und **a** weisen die vorstehenden Bedeutungen auf.

10

Vorzugsweise bedeuten **A** Trimethylen, **R** Methoxy, **R¹** Phenyl oder einen linearen Alkylrest, wie Ethyl oder Butyl und **a** hat den Wert 3.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform weist das alkoxy silantermierte Polymer (A) Endgruppen der allgemeinen Formel (7),



20

auf.

Dieses kann analog zu den oben beschriebenen Verfahren

hergestellt werden durch Umsetzung von NCO-Gruppen eines

25 Isocyanat-Präpolymeren mit einem Aminosilan der allgemeinen Formel (8):



30 Ferner können entsprechend OH-Gruppen eines Isocyanat-Präpolymeren, aber auch von unterschiedlichsten anderen

Polymergrundbausteinen wie z.B. reinen Polyethern mit einem Isocyanatosilan der allgemeinen Formel (9) umgesetzt werden.



5

In den allgemeinen Formeln (7) und (8) und (9) haben R^1 , R , und a die vorstehenden Bedeutungen. Vorzugsweise bedeuten R^1 Phenyl oder ein linearer Alkylrest wie Ethyl oder Butyl und a die Werte 2 oder 3.

10

Bei silanterminierten Polymeren (A) mit Endgruppen der allgemeinen Formel (7) hat sich gezeigt, dass diese aufgrund ihrer sehr hohen Reaktivität sehr schwierig nur noch compoundiert werden können. Dabei führt der Wassergehalt 15 gängiger Füllstoffe und Additive vielfach bereits zu einem durchgelieren der Masse während der Compoundierung oder zu einer deutlichen Verstrammung, die zu meist kaum noch verarbeitbaren Massen führt. Ferner sind diese Massen hinsichtlich ihrer Lagerstabilität problematisch und können 20 über längere Zeit nicht gelagert werden. Bei der Verarbeitung dieser RTV-1 Mischungen ziehen die Massen so schnell an, dass eine gleichmäßige Verarbeitung unmöglich ist. Der Versuch, diese Massen mit den oben beschriebenen Standard-Wasserfängern 25 zu stabilisieren, führte zu keinem Erfolg.

25

Im Gegensatz zu den bisherigen Wasserfängern sind aufgrund der sehr hohen Reaktivität der Silane der allgemeinen Formel (2), (3) und (4), silanterminierte Polymere (A) nach der allgemeinen Formel (7) hinsichtlich der Verarbeitung ausreichend lange 30 stabilisierbar ohne zu gelieren. Die Verarbeitungszeit kann auch hier durch die zugesetzte Silanmenge eingestellt werden. Allerdings sind die Verarbeitungszeiten und die Hautbildungs- und Durchhärtungszeiten deutlich schneller. Damit können nun

auch lagerstabile schnelle RTV-1 Massen mit silanterminierten Polymeren (A) nach der allgemeinen Formel (7) hergestellt werden.

5 Als Polymere (A) können auch Polymere mit einem Grundgerüst aus Polydiorganosiloxan und Endgruppen der allgemeinen Formel (1) eingesetzt werden. Vorzugsweise werden dabei Silane der allgemeine Formel (6) an Hydroxyalkyl- oder Aminoalkyl-endständige Siliconöle addiert.

10 Gängige Siliconpolymere, hergestellt durch Endblockierung von Si-OH-terminierten Siliconölen mit alkoxyfunktionellen Silanen wie Vinyltrimethoxysilan oder Methyltrimethoxysilan sind als weitere Ausführungsform anstelle der Polymere (A) ebenso 15 einsetzbar.

Als Komponente (B) sind organofunktionelle Silane der allgemeinen Formeln (2), (3) und (4) mit Methylenspacer einsetzbar. Beispiele für derartige Silane sind Aminomethyl-20 trimethoxysilan, Aminomethyl-methyldimethoxysilan, Bis-(trimethoxysilyl-methyl)amin, Aminomethyl-triethoxysilan, Aminomethyl-methyldiethoxysilan, Bis-(triethoxysilyl-25 methyl)amin, Phenylaminomethyl-trimethoxysilan, Phenylamino-methyl-methyldimethoxysilan, Butylaminomethyl-trimethoxysilan, Butylaminomethyl-methyldimethoxysilan, Cyclohexylaminomethyl-trimethoxysilan, Cyclohexylaminomethyl-methyldimethoxysilan, Methoxymethyl-trimethoxysilan, Methoxymethyl-methyl-30 dimethoxysilan, Ethoxymethyl-triethoxysilan, Ethoxymethyl-methyldiethoxysilan, Methylcarbamatomethyl-trimethoxysilan, Methylcarbamatomethyl-methyldimethoxysilan, Ethylcarbamatomethyl-methyldiethoxysilan, Ethylcarbamatomethyl-methyldiethoxysilan, Chlormethyl-trimethoxysilan und Chlormethyl-methyldimethoxysilan.

Bevorzugt sind dabei Aminomethyl-trimethoxysilan und Aminomethyl-methyldimethoxysilan besonders bevorzugt Phenylaminomethyl-trimethoxysilan, Phenylaminomethyl-methyldimethoxysilan, Methoxymethyltrimethoxysilan und

5 Methoxymethyl-methyldimethoxysilan, Methylcarbamatomethyl-trimethoxysilan, Methylcarbamatomethyl-methyldimethoxysilan, Ethylcarbamatomethyl-triethoxysilan, Ethylcarbamatomethyl-methyldiethoxysilan, die aufgrund ihrer geringeren Basizität keinen zusätzlichen beschleunigenden Einfluss auf die

10 Reaktivität haben.

Auf 100 Gewichtsteile Polymer (A) enthalten die Massen vorzugsweise 0,1 bis 20 Gewichtsteile, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gewichtsteile, insbesondere 2 bis 6 Gewichtsteile Silane

15 (B).

Die Massen können als Komponente (C) einen Katalysator zur Aushärtung enthalten. Als Komponente (C) können bevorzugt alle metallorganischen Katalysatoren eingesetzt werden, die

20 bekanntermaßen die Silankondensation fördern. Dies sind insbesondere Zinnverbindungen und Titanverbindungen. Bevorzugte Zinnverbindungen sind Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinn-bis-acetylacetonat. Bevorzugt Titanverbindungen sind Alkyltitanate wie Tetraisopropyltitanat,

25 Tetrabutyltitanat. Ferner können basische Amine als Cokatalysatoren aber auch soweit geeignet als Katalysator selbst eingesetzt werden. Bevorzugt sind beispielsweise Verbindungen wie 1,8-Diazabicyclo[5,4,0]undec-7-en oder 4-Dimethylaminopyridin. Ferner können auch organische

30 Stickstoffverbindungen eingesetzt werden, die mindestens eine Silylgruppe tragen. Geeignete Basen mit einer Silylgruppe sind beispielsweise aminogruppenhaltige Silane wie Aminopropyl-trimethoxysilan, Aminopropyl-triethoxysilan, Aminomethyl-

trimethoxysilan, Aminomethyl-triethoxysilan,
Aminoethylaminopropyl-trimethoxysilan, Butylaminopropyl-
trimethoxysilan, Butylaminomethyl-trimethoxysilan,
Cyclohexylaminomethyl-trimethoxysilan, Cyclohexylaminopropyl-
5 trimethoxysilan.

Die Massen können ferner als Komponente (D) an sich bekannte
Hilfsstoffe, wie Haftvermittler, Weichmacher, Füllstoffe,
Thixotropiermittel, Lichtschutzmittel, Fungizide und Pigmente
10 enthalten, die für den Einsatz in alkoxyvernetzenden
einkomponentigen Massen bekannt sind.

Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre
Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf. In allen
15 Formeln ist das Siliciumatom vierwertig.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung
ohne diese zu beschränken. Soweit nicht anders angegeben sind
alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle
20 Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen 20°C.

25

Beispiele

Herstellung von Isocyanatomethyl-trimethoxysilan:

Ausgehend von Chlormethyltrimethoxysilan wird

30 Methylcarbamatomethyl-trimethoxysilan gemäß bekannter Verfahren
(US 3,494,951) synthetisiert.

Dieses wird in ein Quarz-Pyrolyserohr, das mit Quarzwolle
gefüllt ist, im Argon-Gasstrom eingepumpt. Die Temperatur im

Pyrolyserohr beträgt zwischen 420 und 470 C. Das Rohprodukt wird am Ende der beheizten Strecke mit Hilfe eines Kühlers auskondensiert und gesammelt. Die farblose Flüssigkeit wird durch Destillation unter reduziertem Druck gereinigt. Über Kopf geht bei ca. 88-90 C (82 mbar) das gewünschte Produkt in über 99 %-iger Reinheit über, während im Sumpf das nicht umgesetzte Carbamat reisoliert werden kann. Dieses wird der Pyrolyse direkt wieder zugeführt.

10 Ausgehend von 56,9 g (273 mmol) Methylcarbamatomethyl-trimethoxysilan werden so 33,9 g (191 mmol) des gewünschten Produkts Isocyanatomethyl-trimethoxysilan in einer Reinheit > 97 % enthalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 70 % d. Th.

15 **Herstellung von N-Phenylaminomethyl-trimethoxysilan:**

537 g (5,77 mol) Anilin werden in einem Laborreaktor komplett vorgelegt und anschließend mit Stickstoff inertisieren. Man heizt auf eine Temperatur von 115 °C auf und tropft 328 g (1,92 mol) Chlormethyl-trimethoxysilan über 1.5 h zu und röhrt für 20 weitere 30 Minuten bei 125 - 130 °C nach. Nach einer Zugabe von ca. 150 g des Silans fällt vermehrt Aniliniumhydrochlorid als Salz aus, jedoch bleibt die Suspension bis zum Dosierende gut rührbar. Überschüssig eingesetztes Anilin (ca. 180 g) wird bei gutem Vakuum (62 °C bei 7 mbar) entfernt. Anschließend gibt man bei ca. 50 °C 350 ml Toluol zu und röhrt die Suspension für 30 min bei 10 °C um Aniliniumhydrochlorid vollständig zu kristallisieren. Dieses wird anschließend abfiltriert. Das Lösungsmittel Toluol wird im Teilvervakuum bei 60 - 70 °C entfernt. Der Rückstand wird destillativ gereinigt (89-91°C bei 30 0,16 mbar).

Es wird eine Ausbeute von 331 g, d.h. 75,9 % der Theorie, erreicht bei einer Produktreinheit von ca. 96,5 %. Das Produkt

enthält etwa 3,5 % N,N-bis-[trimethoxysilylmethyl]-phenylamin als Verunreinigung.

Herstellung von Methoxymethyl-trimethoxysilan:

5 340 g (6,3 mol) Natriummethylat (95 %ig) werden in einem mit Stickstoff inertisieren Laborreaktor in 2,5 l Methanol portionsweise gelöst. Dabei heizt sich die Lösung auf 65 °C auf. Anschließend tropft man 995 g (5,8 mol) Chlormethyl-trimethoxysilan über 1,5 h zu und röhrt für weitere 30 Minuten
10 in der Siedehitze. Bei der Zugabe des Silans fällt Natriumchlorid spontan als Salz aus, jedoch bleibt die Suspension bis zum Dosierende gut rührbar. Das ausgefallene Natriumchlorid wird abgesaugt und das Methanol im Teilvervakuum bei 40 – 50 °C entfernt. Der Rückstand wird destillativ
15 gereinigt (97-98°C bei 172 mbar).
Es wird eine Ausbeute von 678,0 g, d.h. 70,3% der Theorie, erreicht bei einer Produktreinheit von ca. 99,5 %.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel):

20 400 g eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 8000 g/mol werden mit 23,0 g Isophorondiisocyanat bei 100 °C innerhalb von 60 min. polymerisiert. Das erhaltene Polyurethanpräpolymer wird anschließend auf 60 °C abgekühlt und mit 12,8 g
25 Phenylaminopropyltrimethoxysilan (erhältlich von CK-Witco unter Silquest® Y-9669) versetzt und 60 min gerührt, bis im IR-Spektrum keine Isocyanatbande mehr zu sehen ist. Das so erhaltene silanterminierte Polymer wird bei ca. 25 °C mit 155 g Diisoundecylphthalat, 21,0 g 3-(2-Aminoethyl)-
30 aminopropyltrimethoxysilan, 21,0 g Vinyltrimethoxysilan und 435 g gefällter und getrockneter Kreide (Wassergehalt < 300 ppm) versetzt und innerhalb 0,5 h in einem Laborplantenmischer zu

einer standfesten Paste verarbeitet. Letztlich werden 2,0 g Dibutylzinndilaurat als Katalysator 10 min. eingemischt.

Ein Teil der Paste wird mit einer Schichtdicke von 5 mm auf einer Teflonplatte aufgerakelt und unter Einwirkung der

5 Luftfeuchtigkeit zu einem elastischen Gummi vernetzt. Dabei werden die Hautbildungszeiten (Tack-free-time) und die Durchhärtung des Probekörpers bestimmt (23°C / 50 % rel. Luftfeuchtigkeit).

Ein weiterer Teil der Paste wird in Aluminium-Kartuschen

10 abgefüllt und 4 Tage bei 70 °C gelagert. Anschließend wird die Konsistenz geprüft und die Hautbildungszeiten (Tack-free-time) und die Durchhärtung wie oben beschrieben bestimmt. Die Kennwerte des Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

15 **Beispiel 2:**

Ein nach Beispiel 1 hergestelltes silanterminiertes Polymer wird bei ca. 25 °C mit 155 g Diisoundecylphthalat, 21,0 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 21,0 g Methoxymethyltrimethoxysilan und 435 g gefällter und getrockneter Kreide

20 (Wassergehalt < 300 ppm) versetzt und innerhalb 0,5 h in einem Laborplantenmischer zu einer standfesten Paste verarbeitet.

Letztlich werden 2,0 g Dibutylzinndilaurat als Katalysator 10 min. eingemischt.

Die Hautbildungszeiten (Tack-free-time), die Durchhärtung und 25 die Lagerstabilität wird wie oben beschrieben bestimmt. Die Kennwerte des Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 3:

Ein nach Beispiel 1 hergestelltes silanterminiertes Polymer wird bei ca. 25 °C mit 155 g Diisoundecylphthalat, 21,0 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 42,0 g Methoxymethyltrimethoxysilan und 435 g gefällter und getrockneter Kreide

(Wassergehalt < 300 ppm) versetzt und innerhalb 0,5 h in einem

Laborplantenmischer zu einer standfesten Paste verarbeitet. Letztlich werden 2,0 g Dibutylzinndilaurat als Katalysator 10 min. eingemischt.

Die Hautbildungszeiten (Tack-free-time), die Durchhärtung und 5 die Lagerstabilität wird wie oben beschrieben bestimmt. Die Kennwerte des Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 4:

Ein nach Beispiel 1 hergestelltes silantermuriertes Polymer wird 10 bei ca. 25 °C mit 155 g Diisoundecylphthalat, 21,0 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 42,0 g Phenylaminomethyl-trimethoxysilan und 435 g gefällter und getrockneter Kreide (Wassergehalt < 300 ppm) versetzt und innerhalb 0,5 h in einem Laborplantenmischer zu einer 15 standfesten Paste verarbeitet. Letztlich werden 2,0 g Dibutylzinndilaurat als Katalysator 10 min. eingemischt. Die Hautbildungszeiten (Tack-free-time), die Durchhärtung und die Lagerstabilität wird wie oben beschrieben bestimmt. Die Kennwerte des Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

20

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel):

300 g Desmoseal® LS 2237 (silantermuriertes Polyurethan, 25 erhältlich von der Bayer AG) werden bei ca. 25 °C mit 108 g Diisoundecylphthalat, 16,7 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 16,7 g Vinyltrimethoxysilan und 328 g gefällter und getrockneter Kreide (Wassergehalt < 300 ppm) versetzt und innerhalb 0,5 h in einem Laborplantenmischer zu 30 einer standfesten Paste verarbeitet. Letztlich werden 2,0 g Dibutylzinndilaurat als Katalysator 10 min. eingemischt.

Die Hautbildungszeiten (Tack-free-time), die Durchhärtung und die Lagerstabilität wird wie oben beschrieben bestimmt. Die Kennwerte des Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

5 **Beispiel 6:**

300 g Desmoseal® LS 2237 werden bei ca. 25 °C mit 108 g Diisoundecylphthalat, 16,7 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 16,7 g Methoxymethyltrimethoxysilan und 328 g gefällter und getrockneter Kreide (Wassergehalt < 300 ppm) versetzt und innerhalb 0,5 h in einem Laborplantenmischer zu einer standfesten Paste verarbeitet. Letztlich werden 2,0 g Dibutylzinndilaurat als Katalysator 10 min. eingemischt. Die Hautbildungszeiten (Tack-free-time), die Durchhärtung und die Lagerstabilität wird wie oben beschrieben bestimmt. Die 15 Kennwerte des Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 7:

300 g Desmoseal® LS 2237 werden bei ca. 25 °C mit 108 g Diisoundecylphthalat, 16,7 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 33,4 g Methoxymethyltrimethoxysilan und 328 g gefällter und getrockneter Kreide (Wassergehalt < 300 ppm) versetzt und innerhalb 0,5 h in einem Laborplantenmischer zu einer standfesten Paste verarbeitet. Letztlich werden 2,0 g Dibutylzinndilaurat als Katalysator 10 min. eingemischt. 25 Die Hautbildungszeiten (Tack-free-time), die Durchhärtung und die Lagerstabilität wird wie oben beschrieben bestimmt. Die Kennwerte des Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 8:

300 g Desmoseal® LS 2237 werden bei ca. 25 °C mit 108,0 g Diisoundecylphthalat, 16,7 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 16,7 g Phenylaminomethyltrimethoxysilan und 328 g gefällter und getrockneter Kreide

(Wassergehalt < 300 ppm) versetzt und innerhalb 0,5 h in einem Laborplantenmischer zu einer standfesten Paste verarbeitet. Letztlich werden 2,0 g Dibutylzinndilaurat als Katalysator 10 min. eingemischt.

5 Die Hautbildungszeiten (Tack-free-time), die Durchhärtung und die Lagerstabilität wird wie oben beschrieben bestimmt. Die Kennwerte des Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 9 (Vergleichsbeispiel) :

10 500 g α, ω -Aminopropylpolydimethylsiloxan mit einem mittleren Molekulargewicht von 15 000 g/mol werden in einem beheizbaren mit Vakuumpumpe versehenen Laborplanetenmischer auf 80 °C erwärmt und 0,5 h im Vakuum ausgezeitzt. Nach Abkühlung auf 30 - 35 °C werden 16,4 g Isocyanatopropyl-trimethoxysilan
15 (erhältlich von CK-Witco unter Silquest® Y-5187) zugegeben und weiter 30 min. gerührt. Das so erhaltene silantermierte Polymer wird bei ca. 25 °C mit 230 g eines trimethylsilyltermiinierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 100 Pas, 16,7 g 3-(2-Aminoethyl)-
20 aminopropyltrimethoxysilan, 16,7 g Vinyltrimethoxysilan und 85 g einer hydrophilen pyrogenen Kieselsäure (erhältlich von der Wacker-Chemie-GmbH unter HDK®-V15) versetzt und innerhalb 0,5 h zu einer standfesten Paste verarbeitet. Letztlich werden 0,75 g Dibutylzinndilaurat als Katalysator 10 min. eingemischt.
25 Die Hautbildungszeiten (Tack-free-time), die Durchhärtung und die Lagerstabilität wird wie oben beschrieben bestimmt. Die Kennwerte des Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 10:

30 Ein nach Beispiel 8 hergestelltes silantermiertes Polymer wird bei ca. 25 °C mit 230 g eines trimethylsilyltermiinierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 100 Pas, 16,7 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 16,7 g

Methoxymethyl-trimethoxysilan und 85 g einer hydrophilen pyrogenen Kieselsäure versetzt und innerhalb 0,5 h zu einer standfesten Paste verarbeitet. Letztlich werden 0,75 g Dibutylzinndilaurat als Katalysator 10 min. eingemischt.

5 Die Hautbildungszeiten (Tack-free-time), die Durchhärtung und die Lagerstabilität wird wie oben beschrieben bestimmt. Die Kennwerte des Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 11:

10 Ein nach Beispiel 8 hergestelltes silanterminiertes Polymer wird bei ca. 25 °C mit 230 g eines trimethylsilylterminierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 100 Pas, 16,7 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 33,4 g Methoxymethyl-trimethoxysilan und 85 g einer hydrophilen pyrogenen Kieselsäure versetzt und innerhalb 0,5 h zu einer standfesten Paste verarbeitet. Letztlich werden 0,75 g Dibutylzinndilaurat als Katalysator 10 min. eingemischt.

15 Die Hautbildungszeiten (Tack-free-time), die Durchhärtung und die Lagerstabilität wird wie oben beschrieben bestimmt. Die 20 Kennwerte des Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 12:

Ein nach Beispiel 8 hergestelltes silanterminiertes Polymer wird bei ca. 25 °C mit 230 g eines trimethylsilylterminierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 100 Pas, 16,7 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 16,7 g Phenylaminomethyl-trimethoxysilan und 85 g einer hydrophilen pyrogenen Kieselsäure versetzt und innerhalb 0,5 h zu einer standfesten Paste verarbeitet. Letztlich werden 0,75 g Dibutylzinndilaurat als Katalysator 10 min. eingemischt.

25 Die Hautbildungszeiten (Tack-free-time), die Durchhärtung und die Lagerstabilität wird wie oben beschrieben bestimmt. Die 30 Kennwerte des Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 13 (Vergleichsbeispiel):

400 g eines Polypropylenglykols mit einem mittleren

Molekulargewicht von 8000 g/mol werden mit 23,0 g

- 5 Isophorondiisocyanat bei 100 °C innerhalb von 60 min. polymerisiert. Das erhaltene Polyurethanpräpolymer wird anschließend auf 60 °C abgekühlt und mit 10,5 g Phenylaminomethyl-trimethoxysilan versetzt und 60 min gerührt, bis im IR-Spektrum keine Isocyanatbande mehr zu sehen ist.
- 10 Das so erhaltene silanterminierte Polymer wird bei ca. 25 °C mit 155 g Diisoundecylphthalat, 21,0 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 21,0 g Vinyltrimethoxysilan und 435 g gefällter und getrockneter Kreide (Wassergehalt < 300 ppm) versetzt und in einem Laborplantenmischer zu einer standfesten
- 15 Paste verarbeitet. Das Produkt geliert bereits bei der Einarbeitung der Füllstoffe.

Beispiel 14 (Vergleichsbeispiel):

Ein nach Beispiel 13 hergestelltes silanterminiertes Polymer

- 20 wird wie dort beschrieben compoundiert, unter Verwendung von 63,0 g Vinyltrimethoxysilan. Das Produkt konnte im Laborplantenmischer noch zu einer standfesten Paste verarbeitet werden, ist jedoch bei der Herstellung der Prüfkörper spontan ausgehärtet.

25

Beispiel 15 (Vergleichsbeispiel):

400 g eines Polypropylenglykols mit einem mittleren

Molekulargewicht von 8000 g/mol werden mit 12,5 g

Isophorondiisocyanat bei 100 °C innerhalb von 60 min.

- 30 polymerisiert. Das erhaltene Polyurethanpräpolymer wird anschließend auf 60 °C abgekühlt und mit 19,7 g Isocyanatomethyltrimethoxysilan versetzt und 60 min gerührt, bis im IR-Spektrum keine Isocyanatbande mehr zu sehen ist.

Das so erhaltene silanterminierte Polymer wird bei ca. 25 °C mit 155 g Diisoundecylphthalat, 21,0 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 21,0 g Vinyltrimethoxysilan und 435 g gefällter und getrockneter Kreide (Wassergehalt < 300 ppm) 5 versetzt und in einem Laborplantenmischer zu einer standfesten Paste verarbeitet. Das Produkt geliert bereits bei der Einarbeitung der Füllstoffe.

Beispiel 16:

10 Ein nach Beispiel 13 hergestelltes silanterminiertes Polymer wird bei ca. 25 °C mit 155 g Diisoundecylphthalat, 21,0 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 21,0 g Methoxymethyltrimethoxysilan und 435 g gefällter und 15 getrockneter Kreide (Wassergehalt < 300 ppm) versetzt und in einem Laborplantenmischer zu einer standfesten Paste verarbeitet. Die Hautbildungszeiten (Tack-free-time), die Durchhärtung und die Lagerstabilität wird wie oben beschrieben bestimmt. Die Kennwerte des Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

20

Beispiel 17:

Ein nach Beispiel 13 hergestelltes silanterminiertes Polymer wird bei ca. 25 °C mit 155 g Diisoundecylphthalat, 21,0 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 42,0 g Methoxymethyl-25 trimethoxysilan und 435 g gefällter und getrockneter Kreide (Wassergehalt < 300 ppm) versetzt und in einem Laborplantenmischer zu einer standfesten Paste verarbeitet. Die Hautbildungszeiten (Tack-free-time), die Durchhärtung und die Lagerstabilität wird wie oben beschrieben bestimmt. Die 30 Kennwerte des Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 18:

Ein nach Beispiel 13 hergestelltes silanterminiertes Polymer wird bei ca. 25 °C mit 155 g Diisoundecylphthalat, 21,0 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 21,0 g Phenylaminomethyl-trimethoxysilan und 435 g gefällter und 5 getrockneter Kreide (Wassergehalt < 300 ppm) versetzt und in einem Laborplantenmischer zu einer standfesten Paste verarbeitet. Die Hautbildungszeiten (Tack-free-time), die Durchhärtung und die Lagerstabilität wird wie oben beschrieben bestimmt. Die Kennwerte des Produkts sind in Tabelle 1 10 zusammengestellt.

Beispiel 19:

Ein nach Beispiel 15 hergestelltes silanterminiertes Polymer wird bei ca. 25 °C mit 155 g Diisoundecylphthalat, 21,0 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 42,0 g Methoxymethyl-15 trimethoxysilan und 435 g gefällter und getrockneter Kreide (Wassergehalt < 300 ppm) versetzt und in einem Laborplantenmischer zu einer standfesten Paste verarbeitet. Die Hautbildungszeiten (Tack-free-time), die Durchhärtung und die 20 Lagerstabilität wird wie oben beschrieben bestimmt. Die Kennwerte des Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Härtungscharakteristik und Lagerstabilität der feuchtigkeitshärtenden Massen

| Beispiel | Haut (tack-free) [min] | Durchhärtung [mm/d] | Haut 4d/60°C (tack-free) [min] | Durchhärtung 4d/60°C [mm/d] | Lagerstabilität (Bemerkung) |
|-----------------|------------------------|---------------------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Bsp. 1 (Vergl.) | 60 | 2-3 | 35 | 2 | Paste deutlich viskoser |
| Bsp. 2 | 40 | 3 | 40 | 2-3 | Paste etwas viskoser |
| Bsp. 3 | 45 | 3 | 40 | 3 | Paste unverändert |

| Beispiel | Haut (tack-free) [min] | Durch-härtung [mm/d] | Haut 4d/60°C (tack-free) [min] | Durch-härtung 4d/60°C [mm/d] | Lager-stabilität (Bemerkung) |
|--------------------|------------------------|----------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Bsp. 4 | 50 | 2-3 | 45 | 2-3 | Paste unverändert |
| Bsp. 5 (Vergl.) | 70 | 3-4 | 45 | 2-3 | Paste deutlich viskoser |
| Bsp. 6 | 60 | 3-4 | 55 | 3-4 | Paste unverändert |
| Bsp. 7 | 65 | 3-4 | 65 | 3-4 | Paste unverändert |
| Bsp. 8 | 65 | 3-4 | 55 | 4 | Paste etwas viskoser |
| Bsp. 9 (Vergl.) | 15 | 5-6 | 5 | 10-12 | Paste deutlich viskoser |
| Bsp. 10 | 15 | 6-7 | 10 | 6-7 | Paste etwas viskoser |
| Bsp. 11 | 15 | 6-7 | 15 | 6-7 | Paste unverändert |
| Bsp. 12 | 15 | 6-7 | 15 | 6-7 | Paste unverändert |
| Bsp. 16 | 4 | > 15 | 3 | > 15 | Paste etwas viskoser |
| Bsp. 17 | 7 | > 15 | 6 | > 15 | Paste unverändert |
| Bsp. 18 | 4 | > 15 | 3 | > 15 | Paste etwas viskoser |
| Bsp. 19 | 6 | > 15 | 5 | > 15 | Paste unverändert |

Beispiel 20:

500 g eines α, ω -OH-terminierten Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 12000 g/mol werden mit 17,7 g 5 Isocyanatomethyl-trimethoxysilan bei 90 °C innerhalb von 60 min. unter Zugabe von 130 mg Dibutylzinn-dilaurat umgesetzt. Der so erhaltene silantermierte Polyether wird mit weiteren 10,5 g eines Silans (siehe Tabelle 2) versetzt und an Luft gelagert. 10 Die Viskosität des Polymers wird als Funktion der Zeit bestimmt.

In Abhängigkeit von zugesetzten Silan beobachtet man eine unterschiedlich schnelle Zunahme der Viskosität an Luft durch Kondensation des Polymers mittels Luftfeuchtigkeit, wobei die erfindungsgemäß eingesetzten Silane zu einer deutlich höheren 15 Stabilisierung des Polymers führen.

Tabelle 2: Viskositätszunahme eines silantermierten Polyether unter Einwirkung von Luftfeuchtigkeit in Abhängigkeit vom eingesetzten Silan (je 2,0 Gew.-%)

| Zeit [Tage] | Viskosität [Pas] | | | |
|---|------------------|----|---------------------|---------------------|
| | 0 | 1 | 2 | 3 |
| Methylcarbamatomethyl-trimethoxysilan | 12 | 11 | 14 | 24 |
| Methoxymethyl-trimethoxy-silan | 12 | 13 | 19 | 30 |
| Vinyl-trimethoxysilan (nicht erfindungsgemäß) | 12 | 15 | 30 | 45 (Hautbildung) |
| Methyl-trimethoxysilan (nicht erfindungsgemäß) | 13 | 19 | 47 (Hautbildung) | - |
| ohne Zusatz | 13 | 26 | 53 (Hautbildung) | - |

Patentansprüche

1. Alkoxyvernetzende einkomponentige Massen, die

(A) alkoxyterminiertes Polymer mit Endgruppen der
5 allgemeinen Formel (1)



und

10 (B) Silan, das ausgewählt wird aus Silanen der allgemeinen Formeln (2) bis (4)



enthalten, wobei

20 **A** ein zweibindiger gegebenenfalls halogensubstuiertes Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 C-Atomen,
R eine Methoxy- oder Ethoxygruppe,
X eine Gruppe $R''O-$, $R''NH-$ oder Halogen,
R'' Wasserstoff, einen gegebenenfalls halogensubstuierten
25 cyclischen, linearen oder verzweigten C₁₋₁₈-Alkyl- oder C₆₋₁₈-Arylrest, oder ein Rest $R'-O-CO-$ oder $R'-NH-CO-$,
R' einen gegebenenfalls halogensubstuierten C₁₋₈-Kohlenwasserstoffrest und
a eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten.

30 2. Massen nach Anspruch 1, bei denen das alkoxyterminierte Polymer (A) Endgruppen der allgemeinen Formel (7),



aufweist, wobei

5 **R¹** Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit Halogen
substituierten Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen, oder
Arylrest mit 6 bis 18 C-Atomen bedeutet und
R und a die die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen
aufweisen.

10

3. Massen nach Anspruch 1 oder 2, welche auf 100 Gewichtsteile
Polymer (A) 0,1 bis 20 Gewichtsteile Silane (B) enthalten.

15 4. Massen nach Anspruch 1 bis 3, welche als Komponente (C)
einen Katalysator zur Aushärtung enthalten.

5. Massen nach Anspruch 1 bis 4, bei denen die Polymere (A) ein
Grundgerüst aufweisen, das ausgewählt wird aus Polyurethan,
Polyether, Polyester, Polyacrylat, Polyvinylester, Ethylen-
20 Olefincopolymer, Styrol-Butadiencopolymer und Polyolefin.

6. Massen nach Anspruch 1 bis 5, bei denen die Polymere (A) ein
Grundgerüst aus Polydiorganosiloxan aufweisen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/08019

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08L101/10 C08K5/54 C08K5/544

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C08L C08K C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | EP 0 807 660 A (KANEGAFUCHI CHEMICAL IND) 19 November 1997 (1997-11-19) claims 1-6 page 3, line 44 -page 4, line 9 page 5, line 13 -page 6, line 47 --- | 1-6 |
| X | EP 0 370 464 A (KANEGAFUCHI CHEMICAL IND) 30 May 1990 (1990-05-30) claims 1,10,11 page 9, line 8 - line 40 --- | 1-6 |
| X | EP 1 104 787 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 6 June 2001 (2001-06-06) claim 1 page 5, line 4 - line 20 page 5, line 38 - line 46 --- | 1 -/- |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

29 November 2002

16/12/2002

Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/08019

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | EP 0 967 246 A (DOW CORNING) 29 December 1999 (1999-12-29) claims 1,4 page 6, line 32 - line 52 --- | 1 |
| A | US 5 990 257 A (JOHNSTON ROBERT R ET AL) 23 November 1999 (1999-11-23) claim 1 column 4, line 65 -column 5, line 10 column 5, line 64 -column 6, line 6 --- | 1 |
| A | EP 0 744 443 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 27 November 1996 (1996-11-27) claim 1 page 9, line 18 - line 26 page 9, line 37 -page 10, line 1 page 11; example 3 --- | 1 |
| A | EP 0 011 782 A (UNION CARBIDE CORP) 11 June 1980 (1980-06-11) claims 1-24 page 6, line 16 -page 11, line 9 ---- | 1 |
| A | EP 0 206 301 A (UNION CARBIDE CORP) 30 December 1986 (1986-12-30) claim 1 ----- | 1 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/08019

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|---------------|-----------------|--|
| EP 0807660 | A 19-11-1997 | JP 9302213 A | JP 9310015 A | EP 0807660 A2 | 25-11-1997 02-12-1997 19-11-1997 |
| | | US 5910555 A | | | 08-06-1999 |
| EP 0370464 | A 30-05-1990 | JP 2140220 A | AU 624874 B2 | AU 4476489 A | 29-05-1990 25-06-1992 14-06-1990 |
| | | CA 2003127 A1 | EP 0370464 A2 | | 21-05-1990 30-05-1990 |
| EP 1104787 | A 06-06-2001 | JP 2001152020 A | BR 0009620 A | CN 1304952 A | 05-06-2001 23-04-2002 25-07-2001 |
| | | EP 1104787 A2 | | | 06-06-2001 |
| EP 0967246 | A 29-12-1999 | US 6107435 A | EP 0967246 A1 | JP 2000129131 A | 22-08-2000 29-12-1999 09-05-2000 |
| | | KR 2000006408 A | | | 25-01-2000 |
| US 5990257 | A 23-11-1999 | AU 1323199 A | BR 9900123 A | CN 1229804 A | 12-08-1999 01-02-2000 29-09-1999 |
| | | EP 0931800 A1 | JP 11279249 A | SG 70148 A1 | 28-07-1999 12-10-1999 25-01-2000 |
| EP 0744443 | A 27-11-1996 | JP 8319424 A | EP 0744443 A2 | US 5681914 A | 03-12-1996 27-11-1996 28-10-1997 |
| EP 0011782 | A 11-06-1980 | US 4243767 A | AU 526613 B2 | AU 5178479 A | 06-01-1981 20-01-1983 22-05-1980 |
| | | CA 1123988 A1 | DE 2965827 D1 | EP 0011782 A1 | 18-05-1982 11-08-1983 11-06-1980 |
| | | JP 1430638 C | JP 55071752 A | JP 59017136 B | 24-03-1988 30-05-1980 19-04-1984 |
| EP 0206301 | A 30-12-1986 | US 4659798 A | AT 69458 T | CA 1300798 A1 | 21-04-1987 15-11-1991 12-05-1992 |
| | | CA 1317405 A2 | DE 3682442 D1 | EP 0206301 A2 | 04-05-1993 19-12-1991 30-12-1986 |
| | | JP 1771539 C | JP 4060501 B | JP 62011769 A | 30-06-1993 28-09-1992 20-01-1987 |
| | | JP 1917117 C | JP 5092981 A | JP 1917117 C | 23-03-1995 16-04-1993 |
| | | JP 6043430 B | US 4691038 A | JP 5092981 A | 08-06-1994 01-09-1987 |
| | | US 4725659 A | | US 4725659 A | 16-02-1988 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08019

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08L101/10 C08K5/54 C08K5/544

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08L C08K C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie ^o | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------------------|---|--------------------|
| X | EP 0 807 660 A (KANEKA FUCHI CHEMICAL IND) 19. November 1997 (1997-11-19) Ansprüche 1-6 Seite 3, Zeile 44 -Seite 4, Zeile 9 Seite 5, Zeile 13 -Seite 6, Zeile 47 --- | 1-6 |
| X | EP 0 370 464 A (KANEKA FUCHI CHEMICAL IND) 30. Mai 1990 (1990-05-30) Ansprüche 1,10,11 Seite 9, Zeile 8 - Zeile 40 --- | 1-6 |
| X | EP 1 104 787 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 6. Juni 2001 (2001-06-06) Anspruch 1 Seite 5, Zeile 4 - Zeile 20 Seite 5, Zeile 38 - Zeile 46 --- | 1 |
| | | -/- |

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenlegung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts |
|---|---|
| 29. November 2002 | 16/12/2002 |

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Depijper, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08019

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|--|--------------------|
| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | EP 0 967 246 A (DOW CORNING) 29. Dezember 1999 (1999-12-29) Ansprüche 1,4 Seite 6, Zeile 32 – Zeile 52 --- | 1 |
| A | US 5 990 257 A (JOHNSTON ROBERT R ET AL) 23. November 1999 (1999-11-23) Anspruch 1 Spalte 4, Zeile 65 –Spalte 5, Zeile 10 Spalte 5, Zeile 64 –Spalte 6, Zeile 6 --- | 1 |
| A | EP 0 744 443 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 27. November 1996 (1996-11-27) Anspruch 1 Seite 9, Zeile 18 – Zeile 26 Seite 9, Zeile 37 –Seite 10, Zeile 1 Seite 11; Beispiel 3 --- | 1 |
| A | EP 0 011 782 A (UNION CARBIDE CORP) 11. Juni 1980 (1980-06-11) Ansprüche 1-24 Seite 6, Zeile 16 –Seite 11, Zeile 9 --- | 1 |
| A | EP 0 206 301 A (UNION CARBIDE CORP) 30. Dezember 1986 (1986-12-30) Anspruch 1 ----- | 1 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08019

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|----------------------------|--------------------------------|--|----------------------------|
| EP 0807660 | A | 19-11-1997 | JP 9302213 A | | 25-11-1997 |
| | | | JP 9310015 A | | 02-12-1997 |
| | | | EP 0807660 A2 | | 19-11-1997 |
| | | | US 5910555 A | | 08-06-1999 |
| EP 0370464 | A | 30-05-1990 | JP 2140220 A | | 29-05-1990 |
| | | | AU 624874 B2 | | 25-06-1992 |
| | | | AU 4476489 A | | 14-06-1990 |
| | | | CA 2003127 A1 | | 21-05-1990 |
| | | | EP 0370464 A2 | | 30-05-1990 |
| EP 1104787 | A | 06-06-2001 | JP 2001152020 A | | 05-06-2001 |
| | | | BR 0009620 A | | 23-04-2002 |
| | | | CN 1304952 A | | 25-07-2001 |
| | | | EP 1104787 A2 | | 06-06-2001 |
| EP 0967246 | A | 29-12-1999 | US 6107435 A | | 22-08-2000 |
| | | | EP 0967246 A1 | | 29-12-1999 |
| | | | JP 2000129131 A | | 09-05-2000 |
| | | | KR 2000006408 A | | 25-01-2000 |
| US 5990257 | A | 23-11-1999 | AU 1323199 A | | 12-08-1999 |
| | | | BR 9900123 A | | 01-02-2000 |
| | | | CN 1229804 A | | 29-09-1999 |
| | | | EP 0931800 A1 | | 28-07-1999 |
| | | | JP 11279249 A | | 12-10-1999 |
| | | | SG 70148 A1 | | 25-01-2000 |
| EP 0744443 | A | 27-11-1996 | JP 8319424 A | | 03-12-1996 |
| | | | EP 0744443 A2 | | 27-11-1996 |
| | | | US 5681914 A | | 28-10-1997 |
| EP 0011782 | A | 11-06-1980 | US 4243767 A | | 06-01-1981 |
| | | | AU 526613 B2 | | 20-01-1983 |
| | | | AU 5178479 A | | 22-05-1980 |
| | | | CA 1123988 A1 | | 18-05-1982 |
| | | | DE 2965827 D1 | | 11-08-1983 |
| | | | EP 0011782 A1 | | 11-06-1980 |
| | | | JP 1430638 C | | 24-03-1988 |
| | | | JP 55071752 A | | 30-05-1980 |
| | | | JP 59017136 B | | 19-04-1984 |
| EP 0206301 | A | 30-12-1986 | US 4659798 A | | 21-04-1987 |
| | | | AT 69458 T | | 15-11-1991 |
| | | | CA 1300798 A1 | | 12-05-1992 |
| | | | CA 1317405 A2 | | 04-05-1993 |
| | | | DE 3682442 D1 | | 19-12-1991 |
| | | | EP 0206301 A2 | | 30-12-1986 |
| | | | JP 1771539 C | | 30-06-1993 |
| | | | JP 4060501 B | | 28-09-1992 |
| | | | JP 62011769 A | | 20-01-1987 |
| | | | JP 1917117 C | | 23-03-1995 |
| | | | JP 5092981 A | | 16-04-1993 |
| | | | JP 6043430 B | | 08-06-1994 |
| | | | US 4691038 A | | 01-09-1987 |
| | | | US 4725659 A | | 16-02-1988 |